

SÉRIE A. N° 129

N° D'ORDRE :

151

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

James H. BRENNEN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION ET LA RÉVERSIBILITÉ DE L'ADSORPTION DU POLONIUM PAR DES MATIÈRES DIVERSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1925** devant la Commission d'examen.

22

M^{me} CURIE *Présidente.*

MM. URBAIN } *Examineurs.*
JEAN PERRIN... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 129

N° D'ORDRE :

151

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

James H. BRENNEN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ADSORPTION ET LA RÉVERSIBILITÉ, DE L'ADSORPTION DU POLONIUM PAR DES MATIÈRES DIVERSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1925** devant la Commission d'examen.

22

M^{me} CURIE *Présidente.*

MM. URBAIN
JEAN PERRIN... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
A. HALLER.
A. JOANNIS.



Professeur.....

E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
IIAUG.....	Géologie.
H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
G. BERTRAND....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND..	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
M. TIFFENEAU....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
DANGEARD.....	Botanique.
MAURAIN.....	Physique du Globe.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
DUBOSQ.....	Biologie maritime.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
N.....	Mécanique rationnelle.
HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
JULIA.....	Mathématiques générales.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY....	Pétrographie.

Secrétaire..... D TOMBECK.

A MA MÈRE

A M^{me} PIERRE CURIE

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A D^r RUTTAN

Directeur de Chimie de l'Université de Mc Gill

Hommage respectueux et reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR L'ADSORPTION ET LA RÉVERSIBILITÉ DE L'ADSORPTION DU POLONIUM PAR DES MATIÈRES DIVER- SES.

JAMES H. BRENNEN.

INTRODUCTION

Un liquide ou un gaz en contact avec un solide se condense, par suite d'attraction moléculaire, à la surface de ce dernier; ce phénomène, nommé adsorption est d'autant plus important que le solide offre plus de surface. C'est en particulier le cas de substances en forme de poudres impalpables, des colloïdes et surtout des corps amorphes poreux tels que le charbon du sucre, qui garde les cavités provenant de la structure cellulaire du sucre.

Les poudres amorphes, refroidies dans l'air sec, montrent un poids supérieur au poids réel par la surcharge provenant de la condensation de l'air; elle est tellement faible qu'on peut presque toujours la négliger dans les analyses courantes; mais il n'en est plus de même lorsque la substance est en contact avec l'air humide: la vapeur d'eau se condense sous forme de couche liquide mince et provoque une surcharge considérable, d'où la nécessité de laisser refroidir les corps dans un dessiccateur et d'en effectuer rapidement la pesée, de préférence en vase fermé.

D'autre part, on emploie l'adsorption pour enlever des gaz ou des vapeurs dans un mélange gazeux. C'est ainsi que l'alumine précipitée et légèrement calcinée adsorbe la vapeur d'eau avec une plus grande énergie que ne le fait le chlorure de calcium sec. Ainsi s'explique la difficulté qu'on éprouve parfois à dessécher complètement certaines matières amorphes pulvérulentes, qu'on est forcé de porter pendant longtemps à une température bien supérieure à 100° et qu'on doit laisser refroidir dans un milieu rigoureusement sec.

Si un mélange gazeux est mis en présence de charbon végétal, et de préférence en présence du charbon qui provient de la calcination de la noix de coco et si l'on abaisse suffisamment la température, le plus facilement liquéfiable des gaz est adsorbé si énergiquement qu'on peut, au moyen d'une pompe à mercure, retirer les gaz les moins facilement condensables. Ce procédé constitue la meilleure méthode de purification de l'argon et de l'hélium.

Ce travail a pour objet l'adsorption des corps en solution. Lorsqu'un solide très divisé est mis en contact avec une solution, la partie de celle-ci qui se fixe par adsorption est plus riche en corps dissous que le reste. Le corps soluble ainsi fixé ne peut être enlevé complètement dans la pratique courante, car on ne peut continuer indéfiniment les lavages avec le solvant pur qui n'en enlève à chaque passage qu'une fraction de plus en plus faible.

On a souvent envisagé l'adsorption uniquement comme un phénomène physique, mais il est hors de doute que dans de nombreux cas, interviennent des réactions chimiques plus ou moins nettes ; on dit alors que l'adsorption est sélective.

C'est ainsi que BaSO_4 cristallisé, laissé en contact avec une solution d'un sel chromeux, se colore non seulement à la surface mais à l'intérieur des cristaux ; que la cellulose du papier à filtre retient les alcalis fixes ; le processus de la teinture n'est pas seulement un cas de l'adsorption physique mais de l'adsorption chimique où une réaction chimique agit

entre la teinte et la matière qu'on veut teindre. De même un colloïde floculé échangera une partie du sodium qu'il a fixé contre l'ammonium, par lavage avec une solution d'un sel d'ammonium, et un précipité de silicate d'alumine hydraté, contenant du calcium, échange ce dernier contre du sodium en présence d'une solution de sel marin et reprend à nouveau du calcium par contact avec une eau calcaire à laquelle il rend une quantité équivalente de sodium.

L'adsorption des éléments radioactifs a été antérieurement étudiée par K. Fajans et P. Beer ⁽¹⁾. Ils ont énoncé une loi suivant laquelle un élément radioactif est précipité d'une solution étendue si le constituant électro-négatif (acide) est susceptible de donner avec ce corps radioactif en quantité pondérable une combinaison peu soluble. Quand une telle précipitation se produit, l'élément radioactif est entraîné mécaniquement ou adsorbé. F. Paneth et K. Horovitz ⁽²⁾ dans leur recherche de la précipitation des éléments radioactifs et des colloïdes ont donné une règle analogue pour le phénomène d'adsorption qu'ils énoncent comme il suit : un élément radioactif est bien adsorbé par un sel si sa combinaison avec le constituant électronégatif (acide) de ce sel est peu soluble.

De plus, Godlewski ⁽³⁾, Hevesy ⁽⁴⁾ et Paneth ⁽⁵⁾ ont montré que beaucoup d'éléments radioactifs sous des conditions favorables apparaissent à l'état colloïdal, avec tous les phénomènes caractéristiques des colloïdes.

On verra que l'expérience ne confirme pas la généralité de ces lois ⁽⁶⁾.

L'objet de cette recherche a été d'étudier d'abord les phé-

⁽¹⁾ *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.*, 46, 3489 (1913); 48, 700 (1915).

⁽²⁾ *Zeitschr. F. physikal. chemie* 89, 513 (1913).

⁽³⁾ *Kolloid. Zeitschr.*, 14, 229 (1914); *Phil. Mag.* 27, 618 (1914).

⁽⁴⁾ *Phys. Zeitschr.*, 14, 1202 (1913).

⁽⁵⁾ *Kolloid. Zeitschr.*, 13, 297 (1913); *Weiner Akad. Ber.*, Abt. II a, 122, 1080, 1637 (1913).

⁽⁶⁾ Voir aussi l'*Isotopie et les éléments isotopes* de Mme Pierre CURIE.

nomènes d'adsorption du polonium par les colloïdes, puis la réversibilité de l'adsorption du polonium par des matières diverses peu solubles dans les acides.

On a recherché également si la loi de Freundlich était applicable aux quantités de matières infinitésimales telles que les quantités de polonium employées.

MESURES D'ACTIVITÉ ET MODE OPÉRATOIRE

PRÉPARATION DU POLONIUM. — Le polonium utilisé dans ces recherches a été préparé à partir du dépôt actif à évolution lente provenant des ampoules d'émanation du radium qui avaient servi au traitement médical. Il a été purifié d'abord par quelques opérations chimiques telle que : précipitation par H^2S , traitement par le sulphydrate d'ammoniaque, etc. Ensuite le polonium était déposé d'une solution chlorhydrique sur une lame d'argent. On dissout entièrement cette lame dans l'acide azotique étendu, on précipite l'argent sous forme de chlorure par addition d'acide chlorhydrique concentré. La plus grande partie du polonium reste dans le liquide qu'on sépare du précipité par filtration et lavage. On débarrasse complètement ce liquide actif de toute trace d'acide azotique — gênant dans la suite — par plusieurs évaporations à sec et adjonctions successives d' HCl . On dissout le résidu impondérable de cette série d'évaporations dans de l'eau légèrement acidulée par HCl et l'on procède à un dosage par gouttes (voir le paragraphe suivant). Cette solution de faible volume, 1 cm^3 à 2 cm^3 est employée goutte à goutte pour le travail, décrit plus loin.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURES. — L'appareil de mesures utilisé se composait d'un électromètre à quadrants, d'un quartz piézoélectrique Pierre Curie et de l'appareil dans lequel on veut mesurer l'ionisation par exemple un condensateur à plateaux, contenant la substance radioactive. On mesure la quantité de polonium par la valeur en unités électro-statiques du courant de saturation qui correspond à

l'absorption totale dans l'air, des rayons α émis par une lame sur laquelle on a déposé le polonium. L'aiguille de l'électromètre était toujours chargée à 90 volts et l'un des quadrants était constamment relié au sol, l'autre était en communication avec le plateau supérieur du condensateur et avec l'une des armatures du quartz dont l'autre armature est reliée au sol. Le plateau inférieur du condensateur, qui portait toujours la substance radioactive était porté à un potentiel de 800 volts pour assurer la saturation du courant d'ionisation qui dans les mesures de cette recherche varient de 1 à 2 unités électro-statiques. Le courant d'ionisation produit dans le condensateur était mesuré par une méthode de zéro ⁽¹⁾. L'intensité du courant est mesurée en valeur relative par le quotient $\frac{P}{t}$ où « P » est le poids utilisé pour la compensation dont la durée est « t ».

En faisant varier le poids P, on peut mesurer avec une bonne précision des courants dont l'intensité varie dans de larges limites.

DOSAGE DE L'ACTIVITÉ DES SOLUTIONS. — On sépare la phase liquide du précipité de la manière suivante : après avoir décanté le liquide au moyen d'une petite pipette d'ouverture très fine, pour éviter autant que possible d'entraîner dans ce liquide des particules solides, on le filtre à travers un filtre de papier de 3 centimètres de diamètre à pores très fins, tel que ceux qui servent à filtrer le sulfate de baryum et on le reçoit dans une capsule de porcelaine, bien propre. Ensuite, on lave le précipité 8 ou 10 fois avec de l'eau distillée qu'on enlève chaque fois avec la pipette et qu'on fait passer sur le filtre; on lave ce dernier plusieurs fois avec de l'eau distillée. Après avoir fait sécher le filtre de papier, on brosse ou gratte les petites particules qui y adhèrent pour les mettre

(1) *Traité de radioactivité* de Mme CURIE,

dans la capsule qui contient le précipité. On lave encore, le filtre de papier et la pipette plusieurs fois avec HCl pour réduire l'activité de la solution adsorbée à une proportion qui ne dépasse pas 0,5 p. 100. Ces lavages sont ajoutés à la capsule qui contient le liquide filtré.

On sait que certaines substances radioactives peuvent être extraites de leurs solutions par le dépôt sur un métal convenablement choisi plongeant dans la solution. On recueille le polonium contenu dans le liquide ci-dessus, au préalable acidifié, en le déposant sur une lame d'argent (carré de 2 centimètres de côté et 0 mm. 5 d'épaisseur) très propre et soigneusement polie dont l'activité initiale très faible de chaque face est connue. La lame est maintenue pendant une heure ou plus dans le liquide chauffé, jusqu'à ce que l'activité qui s'est déposée sur les deux faces, mesurée par la méthode d'ionisation devienne constante. En recueillant l'activité sur les deux faces d'une lame et en mesurant dans une chambre d'ionisation successivement les courants dus aux deux faces, on mesure deux fois, l'activité des bords; une expérience préalable a prouvé que cette cause d'erreur était minime. Après chaque opération la lame est désactivée presque complètement par traitement à l'acide et réservée pour l'opération suivante.

DOSAGE DE L'ACTIVITÉ DES PRÉCIPITÉS INATTAQUABLES PAR HCl.

— Le précipité qui vient d'être soigneusement débarrassé de tout polonium soluble et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée est recouvert d'acide chlorhydrique. Après avoir chauffé pendant une demi-heure, on verse la solution dans une autre capsule, bien nettoyée, dans laquelle il y a une lame d'argent. Après avoir encore couvert le précipité ou la substance avec l'HCl et après avoir chauffé de nouveau pendant une demi-heure, on verse la deuxième solution dans la capsule dans laquelle se trouve la lame d'argent. On répète l'opération jusqu'à ce que tout le polonium soit extrait.

Généralement deux heures suffisent pour l'extraction complète.

Dans chaque expérience d'adsorption, on dose l'activité qui reste en solution. Cette manière d'opérer s'impose, car on ne peut pas connaître très exactement la quantité de polonium totale que l'on introduit : en effet la solution active dont on prélève une goutte pour chaque expérience doit nécessairement être presque neutre, car sans cela elle changerait les conditions d'acidité des solutions auxquelles on l'ajoute ; or le polonium en solution neutre est adsorbé partiellement par les parois des récipients de sorte que le dosage ne présente pas une précision, ni une constance satisfaisante.

Au cours de ce travail, l'activité des solutions et des précipités changeait de jour en jour par suite de la décroissance du polonium dont la loi est bien connue et dont la période exactement déterminée est voisine de 140 jours. Cependant il n'a pas été nécessaire d'appliquer à ce point de vue, ces corrections aux mesures, car dans chaque cas, quand l'équilibre a été atteint après un certain temps, on a fait le dosage de polonium dans la solution et dans le précipité, le même jour, comme il a été décrit plus haut.

ENTRAÎNEMENT DU POLONIUM PAR LES COLLOÏDES

L'objet de cette recherche était d'étudier l'adsorption du polonium par des colloïdes.

On ne peut pas employer la dialyse ou l'ultra-filtration pour séparer la phase liquide de la phase colloïdale en présence du polonium car en solution neutre ou acide faible le polonium ne diffuse pas par la membrane animale ⁽¹⁾. Pour cette raison, on a essayé la précipitation du colloïde par des électrolytes. Le précipité a été filtré au travers de papier-filtre à pores très fins tel que celui qui sert à filtrer le sulfate de baryum. Celui-ci retient très bien le précipité en même temps qu'il laisse passer le polonium dissous après huit ou dix lavages avec de l'eau distillée. Dans les expériences préliminaires avec de l'eau pure et du polonium, le papier-filtre n'a pas retenu plus de 1 p. 100 de matière active. Les solutions employées contenaient par centimètre cube des quantités de polonium qui produiraient un courant de saturation de 0,1 à 1 unité électro-statique dans une chambre utilisant l'ionisation totale.

Les quantités de polonium contenues dans la solution et dans le précipité ont été déterminées par la méthode couramment employée au laboratoire de Mme Curie et décrite plus haut.

L'entraînement du polonium par des colloïdes différents a été trouvé dépendant de deux facteurs de temps.

A. Le temps pendant lequel le polonium a été en contact avec le colloïde avant la précipitation de celui-ci.

(1) PANETH. *Wiener Akad. Ber.*, t. CXXI, 1912, p. 2193; GODLEWSKI *Kolloïd Zeitschr. et Phil. Mag.*, loc. cit.

B. Le temps pendant lequel on avait laissé le précipité déposer avant la filtration.

Avec un temps B aussi court que possible, n'excédant pas une minute, le pour 100 du polonium entraîné par le précipité augmente dans les premières minutes du temps A et atteint un maximum après 20 à 30 minutes. On explique cette action par la diffusion du polonium dans l'intérieur des particules colloïdales. Ces résultats présentent une analogie avec ceux de Cranston et Hutton ⁽¹⁾ qui ont trouvé que le rapport du th B et du th C ou du Ra B et du Ra C adsorbés par l'hydroxyde ferrique colloïdal dépend du temps pendant lequel le dépôt actif a été en contact avec le colloïde avant la précipitation. Dans le cas des colloïdes silice et alumine hydratée, à cause du temps prolongé nécessaire pour précipiter le colloïde, on n'a pas pu vérifier ce fait.

Avec un temps A aussi court que possible n'excédant pas une minute, le pour 100 du polonium entraîné par le précipité augmente avec le temps B qui s'écoule entre la précipitation et la filtration et atteint un maximum qui est à la précision expérimentale le même que celui du paragraphe précédent. On explique ceci de la manière suivante. Quand on ajoute des électrolytes à un sol il n'y a pas tout de suite une précipitation complète mais les particules colloïdales commencent par s'agrandir, ce qui demande un certain temps, pendant ce temps le polonium est adsorbé à la surface de la particule et diffuse à l'intérieur. Après un certain temps, un état d'équilibre est atteint.

Aussi, quand on précipite d'abord le colloïde et que l'on ajoute ensuite le polonium, le pour 100 du polonium adsorbé par le précipité augmente rapidement et atteint après une demi-heure le même maximum que ci-dessus.

Il est intéressant de constater qu'une quantité extrêmement faible de précipité des colloïdes, hydroxyde ferrique et

(1) *Chemical Society*, t. CXXIII, 1923, p. 1318.

Ag entraîne pratiquement tout le polonium (voir tableau I).

Par l'emploi d'une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique, on pourrait peut-être obtenir pratiquement la séparation du polonium sur une échelle commerciale de même que l'on a proposé d'utiliser le principe de l'adsorption sélective pour la séparation des sels de radium et de baryum ⁽¹⁾, ces sels étant dans l'état d'adsorption sur une matière colloïdale. Si l'on ajoute d'autres sels à des concentrations convenables à cette solution colloïdale ceux-ci sont entraînés par le colloïde tandis que le sel de radium passe en solution. Par ce moyen, une certaine séparation du radium et du baryum est obtenue. Bien qu'un essai ne donne qu'une séparation partielle, la méthode est intéressante et suggestive.

Une expérience avec l'or colloïdal a été essayée sans résultat car ce colloïde est très instable et se précipite à l'état de particules d'or métallique.

Pour la précipitation des colloïdes cités plus haut, on ne pouvait pas les précipiter en les chauffant sans addition d'un agent précipitant, bien qu'on se serve souvent de ce moyen pour précipiter un colloïde, car ils se précipiteraient à l'état métallique et le polonium se serait déposé par électrolyse et non par adsorption. De sorte qu'on les a coagulés à froid en leur ajoutant les électrolytes précipitants.

Les résultats du tableau I sont ceux que l'on obtient quand l'équilibre final est atteint si l'on ajoute le polonium avant ou après la précipitation.

Le colloïde argent.

1. Polonium en solution avant la précipitation de ce colloïde.

a) Temps A pendant lequel le polonium est en contact avec le colloïde, le plus petit possible.

⁽¹⁾ *Ges. für Elektro-Osmose, Eng. Pat.*, 10, 083, 1914.

Temps B entre la précipitation et la filtration	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
Le plus petit possible.	68,5 ; 77,7 ; 84,3
15 minutes	87,3 ; 89,6
30 minutes	97,0 ; 98,3
16 heures	97,2 ; 97,3 ; 98,9

b, Le temps entre la précipitation et la filtration égal à minimum.

Temps du Po en contact avec le colloïde	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
Minimum	68,5 ; 77,7 ; 84,3
15 minutes	91,8 ; 93,6
30 minutes	97,8
6 heures.	97,2 ; 97,2

2. Le polonium ajouté au colloïde après la précipitation de celui-ci.

Temps que le Po était en contact avec le précipité	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
Minimum	76,2
15 minutes	90,9
30 minutes	91,8
3 heures.	97,0

Le colloïde hydroxyde ferrique.

1. Po ajouté avant la précipitation.

a Temps que le polonium en contact avec le colloïde égal à minimum.

Temps entre la précipitation et la filtration	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
Minimum	78,3 ; 83,8
15 minutes	93,3 ; 94,5
30 minutes	95,4 ; 96,8
16 heures	96,8

b) Le temps entre la précipitation et la filtration égal à minimum.

Temps du Po en contact avec le colloïde	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
Minimum	78,3 ; 83,8
10 minutes	90,8 ; 94,9
30 minutes	96,8 ; 97,4

2. Le polonium ajouté au colloïde après la précipitation de celui-ci.

Temps que le Po était en contact avec le précipité	Pourcentage du polonium total entraîné par le précipité
5 minutes	75,7 ; 77,8
10 minutes	89,7 ; 90,4
30 minutes	93,8 ; 96,8

Les résultats ci-dessus pour ces deux colloïdes ont été obtenus avec leurs solutions diluées, 1 cm³ 5 contenant 0 mg. 24. L'agent précipitant pour le colloïde argent utilisé était Al²(SO⁴)³ tandis que pour le colloïde hydroxyde ferrique il était K²SO⁴.

Avec le colloïde hydroxyde ferrique d'une concentration de 5 mg. dans 1 cm³ 5, on a trouvé que le temps que le polonium a été en contact avant la précipitation n'a aucun effet car tout de suite on a trouvé 98,1 o/o du polonium avec le précipité et 98,2 o/o après une demi-heure.

TABLEAU I

Substance colloïdale	Volume du liquide en cm ³	Poids du précipité en mg.	Agent précipitant	Pourcentage maximum du polonium entraîné par le précipité
Silice	{ 1,5	0,24	BaCl ²	27,6 ; 28,1
	{ 1,5	1,5		86,5 ; 86,0
Alumine hydratée .	5,0	13,5	K ⁴ Fe(CN) ⁶	78,5 ; 76,3
Argent.	1,5	0,24	Al ² (SO ⁴) ³	97,3 ; 98,9
Hydroxyde ferrique.	{ 1,5	0,24	K ² SO ⁴	96,8 ; 97,4
	{ 1,5	4,8		98,1 ; 98,2

RÉVERSIBILITÉ DE L'ADSORPTION DU POLONIUM PAR LES SELS INORGANIQUES, INSOLUBLES DANS L'EAU ET PAR DES SUBSTANCES INATTAQUABLES PAR HCl.

Si l'on agite du charbon de bois avec une solution d'acide acétique ⁽¹⁾, ce charbon est capable de condenser à la surface de ses grains de notables quantités d'acide ; la quantité adsorbée ne dépend pas seulement de la quantité de matière adsorbante, mais elle dépend aussi de la dilution de cet acide : pour une même quantité d'acide acétique, la quantité adsorbée est moindre dans une solution étendue que dans la solution plus concentrée. De plus, s'il y a tout d'abord adsorption dans une solution concentrée et si après avoir atteint l'équilibre on étend avec de l'eau distillée jusqu'à une concentration déterminée, une certaine quantité de l'acide adsorbé repasse en solution ; pour la même concentration finale la quantité qui reste adsorbée est la même que si l'on part d'une solution diluée. Le phénomène d'adsorption est réversible.

A. Ritzel ⁽²⁾ a étudié la fixation d'un corps radioactif, l'uranium X, par le charbon de sang purifié, dans une solution d'azotate d'uranium dans de l'eau pure de 0,1*n* dans laquelle la concentration de l'uranium X était 10^{-10} normal. Il a pu mettre en évidence les faits suivants :

1^o L'équilibre de l'adsorption ne s'établit pas immédiatement ; plusieurs jours sont nécessaires pour l'atteindre sans influence appréciable d'une faible variation de température ;

⁽¹⁾ Wo. OSTWALD. *Manipulations de chimie colloïdale*, pp. 131-132, traduit par E. VELLINGER, 1924.

⁽²⁾ A. RITZEL, *Zeitschr. F. physikal chemie*, 67, 725, 1909.

2^o L'adsorption, très rapide au début devient ensuite moins rapide et atteint au bout de dix jours environ un équilibre. Ritzel a cherché si le phénomène d'adsorption est réversible : il a montré que si l'on agite le charbon chargé d'uranium X avec de l'eau distillée, cette dernière en extrait très peu ; mais si on agite ce charbon avec une nouvelle solution d'uranium mais dont l'uranium X a été précédemment séparé l'uranium X rediffuse du charbon dans la solution ce qui montre le phénomène de réversibilité.

Les expériences de Ritzel ont porté seulement sur l'effet adsorbant du charbon, et on peut se demander si le caractère de réversibilité appartient, en général, au phénomène d'adsorption de matières radioactives par les précipités formés dans leurs solutions ou autres matières solides. On conçoit que ce point a une grande importance pour la chimie des radioéléments. C'est pourquoi, à la demande de Mme Curie, je me suis proposé de rechercher si l'adsorption du polonium par des sels ou des précipités inorganiques, insolubles dans les acides, est réversible.

On ne peut se servir que de sels dont la solubilité dans le solvant employé est très faible sinon, quand on séparerait la solution du corps adsorbant, une partie de celui-ci passerait en solution avec chaque lavage avec le polonium adsorbé par lui. Si on essayait d'éviter cet inconvénient en lavant avec une solution d'électrolyte ou d'acide de faible concentration pour rendre le précipité plus insoluble par l'excès de l'anion, le polonium pourrait passer en solution. Il faut choisir une substance aussi peu soluble que possible pour éviter ces complications.

MOYENS D'AGITATION. — Dans les expériences décrites ici sur le phénomène de la réversibilité de l'adsorption du polonium par des substances diverses; on a essayé des moyens d'agitation différents. Si l'on agite dans une capsule de porcelaine avec une baguette de verre, trois jours au moins sont

nécessaires pour atteindre l'équilibre. Aussi, à moins qu'on ne mette les capsules de porcelaine dans laquelle on fait les expériences sous un couvercle de verre, il y a une perte de liquide par évaporation qui change les conditions de concentration et qui fausse par conséquent les expériences.

On a essayé ensuite de faire les expériences dans des tubes à essai en laissant barboter lentement un courant d'air à travers les mélanges des substances et des liquides. On a atteint l'équilibre en un temps plus court mais, ici encore, la concentration de la solution change à cause de l'entraînement d'une partie du liquide par l'air. Surtout l'HCl étant très volatil est bientôt entraîné ce qui introduit de grandes causes d'erreur.

Mais celles-ci sont évitées si on fait l'expérience dans un tube scellé. On met le tube scellé dans une boîte attachée à une roue qui tourne continuellement au moyen d'un moteur à eau. En faisant tourner la boîte à raison d'un tour par seconde, on assure une agitation excellente et continue.

Expériences sur les sels inorganiques. insolubles dans l'eau.

Les corps radioactifs semblent posséder la propriété assez générale d'être adsorbés par des substances les plus diverses. Ainsi le polonium peut être adsorbé par le chlorure d'argent ; les sulfates de plomb, baryum, calcium, strontium, les sulfures d'antimoine, bismuth, cuivre, etc. Dans ce travail, on s'est proposé d'étudier le phénomène de la réversibilité de l'adsorption du polonium par ces substances au point de vue quantitatif. Voici le schéma de trois expériences sur l'adsorption par le chlorure d'argent : on ajoute dans un tube à essai, les substances dans l'ordre indiqué par les équations suivantes :

I (a) $\text{Po} + \text{NO}^3\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClAg} + \text{Po adsorbé} + \text{Po en solution}$				
2U.E.S.	1,2n	1,2n	90 o/o	10 o/o
(b) $\text{NO}^3\text{Ag} + \text{HCl} + \text{Po} \rightarrow \text{ClAg} + \text{Po adsorbé} + \text{Po en solution}$				
1,2n	1,2n	2U.E.S.	90 o/o	10 o/o
II $\text{ClAg avec Po ads.} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClAg} + \text{Po adsorbé} + \text{Po en solution}$				
	7,5n		10 o/o	90 o/o
III $\text{Po} + \text{NO}^3\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClAg} + \text{Po adsorbé} + \text{Po en solution}$				
2U.E.S.	1,2n	7,5n	10 o/o	90 o/o

Expérience I (a). — On met une goutte d'une solution de polonium, d'une activité de 2 unités électro-statiques environ, dans un tube à essai, on ajoute 1 cm³ d'une solution de nitrate d'argent 1,2 n : on précipite celle-ci par l'addition de 1 cm³ de l'acide HCl 1,2 n. Enfin, on ajoute de l'eau distillée pour rendre le volume total égal à 3 cm³. Après avoir scellé le tube, on le met dans un agitateur mécanique (voir plus haut) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Alors on dose le polonium présent dans la solution et dans le précipité : celui-ci adsorbe environ 90 o/o du polonium initial.

Expérience I (b). — Dans un tube à essai, on précipite 1 cm³ d'une solution de 1,2 n de nitrate d'argent par l'addition de 1 cm³ de l'acide HCl 1,2 n. Alors on ajoute le polonium et on rend le volume égal à 3 cm³. Après avoir scellé le tube, on le laisse être agité mécaniquement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Quand on fait le dosage, on trouve encore environ la même quantité du polonium adsorbé par le précipité et dans la solution ; c'est-à-dire que le même équilibre que celui de l'expérience I (a) est atteint.

Expérience II. — On prépare du chlorure d'argent contenant du polonium adsorbé : pour cela on ajoute une goutte d'une solution de polonium à 1 cm³ d'une solution de 1,2 n de nitrate d'argent dans un tube à essai et on précipite l'argent avec une quantité équivalente d'une solution de HCl 1,2 n ; on rend le volume total égal à 3 cm³ par l'addition de l'eau distillée ; il se produit un précipité laiteux qu'on agite

pendant cinq minutes. Puis on le laisse déposer jusqu'au lendemain ; on enlève alors la solution et on lave bien le précipité avec de l'eau distillée. Quand ce précipité actif est débarrassé de tout le solvant, on l'emploie pour l'expérience II ; on ajoute 1 cm^3 d'une solution de $\text{HCl } 7,5\text{ }n$ et 2 cm^3 d'eau distillée pour rendre le volume total égal à 3 cm^3 . Après avoir scellé le tube, on le laisse être agité mécaniquement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, après le dosage on trouve que 92 0/0 du polonium adsorbé a passé dans la solution.

Expérience III. — Dans un tube à essai, on met une goutte d'une solution du polonium d'une activité d'environ 2 unités électro-statiques et on ajoute 1 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent $1,2\text{ }n$. Après avoir précipité par l'addition de 1 cm^3 d'acide $\text{HCl } 7,5\text{ }n$, on ajoute 1 cm^3 d'eau distillée pour avoir toujours le même volume total de 3 cm^3 . On scelle le tube et on le laisse être agité mécaniquement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cet équilibre est le même que celui de l'expérience II, 90 0/0 du polonium restant dans la solution.

On a continué ces recherches de la même manière avec les sels de nitrate de plomb, chlorure de baryum, chlorure de strontium précipités sous forme de sulfates par l'addition de KHSO_4 pour les trois premières substances et par l'addition de K_2SO_4 pour la dernière.

On a aussi essayé de travailler avec le chlorure de calcium mais la solubilité du sulfate de cette substance dans l'eau étant de 2.000 milligrammes par litre, une partie de ce précipité se dissout avec chaque lavage de sorte qu'après plusieurs lavages un tiers du précipité total a passé dans la solution. Par conséquent, il n'a pas été possible de continuer le travail avec ce sel.

On n'a pas pu travailler non plus avec le nitrate mercurieux car il a été nécessaire d'ajouter un excès d'acide HNO_3 pour dissoudre le sel basique qui se forme quand on dissout ce

sel dans l'eau de sorte que tout le polonium reste en solution quand on précipite ensuite ClHg .

On a étudié l'entraînement du polonium ajouté après ou avant la précipitation de 3 cm^3 d'une solution de nitrate de bismuth dans l'acide HCl par H_2S où on a trouvé que $0 \text{ mg. } 1$ de Bi^2S^3 entraîne tout le polonium de la solution. On ne pouvait pas étudier la réversibilité de l'adsorption du polonium par le Bi^2S^3 car avec une concentration plus forte de l'acide HCl , ce précipité commence à se dissoudre. Aussi on a trouvé que $0 \text{ mg. } 1$ de sulfures d'arsenic et cuivre entraîne tout le polonium d'une solution de $\text{HCl } n$.

Les résultats du travail résumé par le schéma des expériences I (a), I (b); II, III sont donnés dans les tableaux suivants.

RÉSULTATS. — *Expérience I (a) (1).*

Substance	Concentration	Agent précipitant	Activité du polonium ajouté après la précipitation	A 18°-30°C., Solubilité en mg. dans un litre d'eau	Temps que le polonium avait été laissé avec le précipité avant la filtration	Rapport $\frac{\text{Po. en solution}}{\text{Po. avec le précipité}}$
NO ³ Ag.	1 cm ³ de 1,2 n	1 cm ³ de HCl, 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	1,53	{ Aussi court que possible 6 heures	5,88
(NO ³) ² Pb	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	$\frac{1}{2}$ cm ³ de KHSO ⁴ , 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	43,00	{ Aussi court que possible 5 heures	0,09 0,22
Cl ² Ba	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	$\frac{1}{2}$ cm ³ de KHSO ⁴ , 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	2,30	{ Aussi court que possible 5 heures	0,24 0,07
Cl ² Sr	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	$\frac{1}{2}$ cm ³ de K ² SO ⁴ , 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	110,00	Plusieurs jours	0,04 0,02

Expérience I (b) (1).

Substance	Concentration	Activité du polonium ajouté avant la précipitation	Agent précipitant	Temps que le polonium avait été laissé avec le précipité avant la filtration	Rapport $\frac{\text{Po. en solution}}{\text{Po. avec le précipité}}$
NO ³ Ag.	1 cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	1 cm ³ de HCl 1,2 n	Pendant la nuit	$\left. \begin{matrix} 0,08 \\ 0,04 \\ 0,06 \end{matrix} \right\}$ 0,06 moyenne
(NO ³) ² Pb	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	$\frac{1}{2}$ cm ³ de KHSO ⁴ 1,2 n	Pendant la nuit	$\left. \begin{matrix} 0,28 \\ 0,17 \\ 0,32 \end{matrix} \right\}$ 0,26 moyenne
(Cl) ² Ba	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	$\frac{1}{2}$ cm ³ de KHSO ⁴ 1,2 n	Pendant la nuit	$\left. \begin{matrix} 0,20 \\ 0,18 \end{matrix} \right\}$ 0,19 moyenne
(Cl) ² Sr	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	$\frac{1}{2}$ cm ³ de KHSO ⁴ 1,2 n	10 jours	0,03

(1) Le volume total du liquide dans ces expériences étant rendu égal à 3 cm³ par l'addition de la quantité nécessaire de l'eau distillée dans chaque cas.

RÉSULTATS. — *Expérience III* ⁽¹⁾.

Les précipités avec un maximum du polonium adsorbé		Concentration de l'acide ajouté aux précipités	Temps que le polonium avait été laissé avec le précipité avant la filtration	Rapport $\frac{\text{Po. en solution}}{\text{Po. avec le précipité}}$
ClAg		1 cm ³ de HCl 7,5 n	5 minutes	0,27
			6 heures	1,94
			3 jours	3,02
			7 jours	10,60
			5 minutes	0,26
SO ⁴ Pb		1 cm ³ de H ² SO ⁴ 7,5 n	3 jours	1,40
			7 jours	1,13
			3 jours	0,16
			8 jours	0,38
Cl ² Ba		1 cm ³ de H ² SO ⁴ 7,5 n		

Expérience III ⁽¹⁾.

Substance	Concentration	Activité du polonium ajouté avant la précipitation	L'acide précipitant	Temps que le polonium avait été laissé avec le précipité avant la filtration	Rapport $\frac{\text{Po. en solution}}{\text{Po. avec le précipité}}$
NO ³ Ag	1 cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	1 cm ³ de HCl 7,5 n	Pendant la nuit	9,26
(NO ³)Pb	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	1 cm ³ de H ² SO ⁴ 7,5 n	Pendant la nuit	1,71
					1,92
(Cl) ² Ba	$\frac{1}{2}$ cm ³ de 1,2 n	1 à 2 U. E. S.	1 cm ³ de H ² SO ⁴ 7,5 n	Pendant la nuit	1,94
					3,12

⁽¹⁾ Le volume total du liquide dans ces expériences était rendu égal à 3 cm³ par l'addition de la quantité nécessaire de l'eau distillée dans chaque cas.

On voit des résultats de l'expérience I (a) que presque instantanément après l'addition du polonium aux précipités ClAg ; SO_4Pb ; SO_4Ba ; SO_4Sr ; jusqu'au temps de filtration qui a été aussi court que possible, pratiquement tout le polonium a été très vite adsorbé par ces précipités. Et après 6 heures, l'équilibre de l'adsorption du polonium par les substances de cette expérience était accompli.

En comparant les résultats de l'entraînement du polonium par une même substance dans l'expérience I (a) et I (b), on voit que la différence est de l'ordre de l'erreur expérimentale : que l'on ajoute le polonium avant ou après la précipitation, la proportion adsorbée par ces précipités quand l'équilibre est atteint est à peu près la même. Ceci est analogue aux résultats de l'adsorption du polonium par les colloïdes (voir plus haut) où le même équilibre est atteint après ou avant la précipitation.

En comparant les résultats des expériences II et III, on voit, après l'équilibre atteint, que la proportion du polonium restant dans la solution est environ la même dans le cas de l'adsorption par le chlorure d'argent. Pour le sulfate de plomb des expériences II et III, le même équilibre est atteint bien que l'erreur expérimentale soit un peu grande à cause de la solubilité du sulfate de plomb dans H_2SO_4 , 7.5 *n*. On peut dire que l'adsorption du polonium est ici réversible. Mais on voit que ce n'est pas exactement le cas pour le sulfate de baryum de l'expérience II et III car ici on voit qu'un tiers seulement du polonium adsorbé par ce précipité est enlevé par l'acide H_2SO_4 7.5 *n* tandis que l'expérience III montre que cette concentration de l'acide H_2SO_4 laisse 71 o/o du polonium dans la solution. Pour l'enlèvement complet du polonium adsorbé, il faudrait un temps plus long que huit jours de cette expérience. Sans doute le polonium est fortement tenu par les particules très fines de cette substance. A. Ritzel ⁽¹⁾ a observé un phénomène semblable quand il

(1) A. RITZEL, *Zeitschr. F. physikal chemie*, loc. cit.

avait essayé d'employer le sulfate de baryum comme matière adsorbante; la quantité d'uranium X adsorbée par lui dépendait de la grandeur des cristaux formés, de sorte que l'adsorption avec cette substance n'était pas régulière. Pour cette raison, il a employé le charbon de sang purifié, au lieu de sulfate de baryum comme matière adsorbante.

L'entraînement du polonium adsorbé par les précipités de l'expérience III dans les acides $7,5n$ se fait très rapidement. Généralement au bout d'un jour, l'équilibre de l'adsorption est bien atteint. Si on compare l'adsorption du polonium dans l'expérience III avec les acides $7,5n$ avec l'adsorption du polonium par les mêmes substances dans l'expérience I (a) ou I (b) avec les acides $1,2n$, on voit que plus l'acide est fort, moins le polonium est adsorbé.

L'enlèvement du polonium adsorbé par les précipités de l'expérience II a nécessité une agitation continue pour une semaine ou plus pour donner une valeur concordante avec celle de l'expérience III.

Adsorption par des matières diverses inattaquables par l'acide chlorhydrique.

On a continué les mêmes recherches en employant des substances telles que le charbon du sucre, grains de verre, sable de mer, rubis, qui sont toutes insolubles dans des solutions d'HCl et inattaquables par celui-ci. On ne pouvait pas les sceller avec leurs solutions acides dans un tube à essai pour être constamment agitées mécaniquement car toutes, sauf le charbon du sucre, usaient les parois intérieures du tube et produisaient une solution trouble contenant en suspension des particules de verre très fines qui adsorbaient le polonium. A cause de cela, on a dû faire les expériences dans de petites capsules de porcelaine. On les a agitées de temps en temps en remuant avec une baguette de

verre. L'agitation finie, on les a mises sous un couvercle de verre pour éviter l'évaporation des solutions.

En examinant les résultats des expériences I et III qui suivent, on voit que la réversibilité de l'adsorption du polonium se manifeste pour toutes les substances. L'équilibre est généralement atteint en 36 heures pour ces expériences, mais pour l'enlèvement du polonium comme dans les expériences précédentes, un temps plus long d'agitation continue a été nécessaire et dans le cas de rubis trois semaines ne suffisent pas pour enlever la quantité du polonium correspondant à l'expérience I.

Le charbon du sucre utilisé a été obtenu en carbonisant du sucre pur raffiné; il a été lavé par un séjour prolongé dans l'HCl plusieurs fois renouvelé puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que tout l'HCl ait été enlevé. La combustion de 0 gr. 3 de ce charbon donnait une quantité de cendre insignifiante.

On voit que les résultats sont un peu variables ce qui est dû à ce que l'agitation n'est pas continue.

RÉSULTATS. — *Expérience I* ⁽¹⁾.

Substance	Poids utilisé	Activité du polonium ajoutée	Quantité de HCl <i>n</i> ajoutée	Pourcentage du polonium adsorbé
Charbon du sucre	30 mg.	2 U. E. S.	1 cm ³	34,7 { 37,6 moyen 40,4 }
Grains de verre, 0 mm, 5 de diamètre.	3 gm.	2 U. E. S.	1 cm ³	3,4 { 4,2 — 5,1 }
Sable de mer, très fin	3 gm.	2 U. E. S.	1 cm ³	17,6 { 18,3 — 20,4 }
Rubis, 1 mm. de diamètre.	3 gm.	2 U. E. S.	1 cm ³	16,9 { 26,3 — 24,8 }
<i>Expérience II</i> ⁽¹⁾ .				
Substance	Poids utilisé	Activité du polonium ajouté	Pourcentage de polonium adsorbé dans la solution neutre (eau distillée)	
Charbon du sucre	30 mg.	2 U. E. S.	environ 90	
Grains de verre.	3 gm.	2 U. E. S.	— 50	
Sable de mer.	3 gm.	2 U. E. S.	— 97	
Rubis.	3 gm.	2 U. E. S.	— 96	

Expérience III ⁽¹⁾.

La substance de l'expérience II avec une quantité maximum du polonium adsorbé		Quantité de HCl <i>n</i> ajoutée	Pourcentage du polonium restant adsorbé après que l'équilibre est atteint
Charbon du sucre.		1 cm ³	37,2 { 38,5 moyen 39,8 }
Grains de verre		1 cm ³	3,1 { 4,1 — 5,2 }
Sable de mer		1 cm ³	24,1 { 18,7 — 15,2 }
Rubis		1 cm ³	16,9 { 32,3 — 31,0 }

(1) On a rendu le volume égal à 3 cm³ par l'addition d'une quantité suffisante de l'eau distillée dans chaque cas.

L'expérience II des résultats précédents a été faite pour avoir une quantité aussi grande que possible de polonium adsorbé par les substances diverses qui après avoir été lavées ont été utilisées dans l'expérience III.

Si l'on compare l'adsorption du polonium par les substances diverses de l'expérience II avec celles des expériences I ou III, on voit encore que moins la solution est acide, plus le polonium est adsorbé. Ceci est analogue au même phénomène trouvé dans les expériences avec des solutions acides et neutres pour les sels.

Comparaison de l'acide acétique.

Les résultats des expériences I et II comparés à ceux des expériences III et IV montrent la réversibilité bien que l'erreur expérimentale soit un peu plus forte à cause de la volatilité de l'acide acétique. Cependant ici, le but n'est pas de montrer la réversibilité de l'adsorption du polonium en solution acétique, mais de comparer l'action de l'acide acétique normal de l'HCl normal dans des conditions identiques avec la même quantité de substance dans chaque cas.

On constate que l'acide acétique à la même concentration et même à une plus forte concentration que l'HCl est plus favorable à l'adsorption du polonium. On pouvait s'y attendre car l'acide acétique est peu dissocié tandis que l'HCl est fortement dissocié. D'après l'ouvrage de Kolthoff ⁽¹⁾, la concentration des ions H^+ en solution 0,1 *n* pour l'HCl est $9 \cdot 10^{-2}$, tandis que la concentration des ions H^+ en solution 0,1 *n* pour l'acide acétique, est $1,35 \cdot 10^{-3}$. Donc l'HCl est 67 plus fort que l'acide acétique à la même concentration.

(1) *Der Gebrauch von Farbenindikatoren*, 1921.

RÉSULTATS. — Expérience I.

Substance	Poids utilisé	Activité d'une goutte d'une solution du polonium ajoutée	Quantité d'acide acétique pur cristallisable environ 17 n.	Pourcentage du polonium adsorbé
Sable de mer	3 grms.	2 U. E. S.	3 cm ³	43

Expérience II.

Substance	Poids utilisé	Quantité de l'acide acétique pur cristallisable utilisée, environ 17 n	Pourcentage du polonium qui reste adsorbé
Sable de mer avec du polonium adsorbé .	3 grms.	3 cm ³	53

Expérience III ⁽¹⁾.

Substance	Poids utilisé	Activité d'une goutte d'une solution de polonium ajoutée	Quantité de l'acide acétique normal ajoutée	Pourcentage de polonium adsorbé
Sable de mer	3 grms.	2 U. E. S.	1 cm ³	74

Expérience IV ⁽¹⁾.

Substance	Poids utilisé	Quantité de l'acide acétique normal utilisée	Pourcentage de polonium qui reste adsorbé
Sable de mer avec du polonium adsorbé .	3 grms.	1 cm ³	81

⁽¹⁾ On a rendu le volume total égal à 3 cm³ par l'addition de l'eau distillée.

Difficultés relatives aux quantités et acidités à employer.

On voit que les sels inorganiques précipités de leurs solutions adsorbent mieux le polonium que les substances inattaquables par HCl dans des mêmes conditions d'acidité. Ceci est dû peut-être à la structure et la finesse des grains des précipités amorphes ou cristallins, dont les grains sont d'une finesse telle qu'ils passent à travers les filtres de papier, se modifient lentement et deviennent faciles à filtrer par suite du grossissement des particules de sorte que plus de surface est offerte au polonium pour être adsorbé. Avec les substances inattaquables par HCl, il faut employer plus de matière qu'avec les sels inorganiques dans des solutions de même concentration. Cependant avec le charbon du sucre, ce n'est pas le cas, car cette substance est une matière adsorbante excellente pour des gaz et des liquides, les plus divers.

Pour les précipités inorganiques, on a employé des solutions, 1,2 normal et l'on a choisi des quantités équivalentes de tous les sels inorganiques car on a pensé d'abord que leur adsorption du polonium dans des conditions identiques pouvait être proportionnel aux poids équivalents ce que, plus tard, on a trouvé n'être pas le cas. Car chaque substance étudiée a sa propre affinité pour le polonium, qui est plus grande dans des solutions neutres que dans des solutions acides.

SUR LA VÉRIFICATION DE LA LOI DE FREUNDLICH

Dans l'adsorption comme dans la répartition d'une substance entre deux solvants il y a un équilibre, qui le plus souvent s'établit rapidement. Freundlich (1) a montré que le phénomène est régi par la relation (purement empirique).

$$\frac{y}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

où y est la quantité de substance adsorbée, m la quantité de l'adsorbant, c la proportion non adsorbée et demeurant dans la solution, β et p sont des constantes.

En posant :

$$\frac{y}{m} = c_s;$$

on a :

$$c_s = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

ou :

$$\frac{c_s}{c} = \beta c^{\frac{1}{p} - 1}$$

Quand c , qui est ici la concentration du polonium est très petite et approche de zéro; $\frac{c_s}{c}$ i. e. $\frac{y}{mc}$ reste approximatif constant, l'équation de Freundlich doit devenir $\frac{y}{m} = \beta c$ ou $\frac{c_s}{c} = \beta$; c'est-à-dire que si l'on change la concentration du polonium en gardant la même quantité d'adsorbant, le rapport de la

(1) FREUNDLICH, *Zeitschr. physikal Chem.*, 57, 385, 1907.

quantité du polonium adsorbée et la quantité du polonium non adsorbée reste constant ce qu'on vérifie ici. Dans mes expériences la proportion de polonium en masse dans la totalité de la solution a été inférieure à 10^{-9} .

On a fait pour vérifier cette loi des expériences où l'on a utilisé 24 unités électro-statiques du polonium avec 3 g. de sable de mer, dans l'HCl $\frac{1}{3} n$ dans un volume total de 3 cm³ avec les résultats suivants.

Activités des gouttes du polonium ajouté au 3 gm. du sable de mer	Quantité de l'acide HCl n ajoutée	Volume total du liquide	Entrainement du polonium quand l'équilibre est atteint
24 à 27 U. E. S.	1 cm ³	3 cm ³	21,8 ; 18,2 ; moyen = 20,0
1 à 2 U. E. S.	1 cm ³	3 cm ³	17,6 ; 20,4 ; 16,9 ; moyen = 18,3

Avec une solution de polonium de 24 à 27 unités électro-statiques, on ne pouvait pas mesurer l'activité directement par le courant de saturation de sorte que l'on a employé la méthode de dosage du polonium suivante : on dilue la solution de polonium à 100 cm³ dont on prend 10 cm³ pour le dosage. De même, on extrait avec l'HCl fort l'activité adsorbée par le sable et on dilue ce volume à 100 cm³ dont on prend 10 cm³ pour le dosage.

On voit par les résultats ci-dessus l'adsorption du polonium n'est pas changée à la précision expérimentale.

Cette expérience ne constitue qu'une partie de la vérification de la loi de Freundlich. Pour la vérifier complètement il faudrait examiner la manière dont l'adsorption varie avec la masse de l'adsorbant.

CONCLUSIONS

1) On a étudié l'adsorption du polonium par des colloïdes différents et par des substances insolubles dans l'HCl et on a trouvé que le même équilibre est atteint si l'on ajoute le polonium avant ou après la précipitation.

2) Dans l'adsorption du polonium par des sels pratiquement insolubles dans l'eau et par des substances inattaquables et insolubles dans l'HCl et CH_3COOH , on a trouvé que l'adsorption augmente comme la concentration en acide décroît et qu'elle devient maximum dans des solutions neutres.

3) La réversibilité de l'adsorption du polonium par les substances étudiées ci-dessus a été prouvée à la précision expérimentale. C'est-à-dire qu'il y a un équilibre entre l'entraînement du polonium par ces substances et l'enlèvement du polonium adsorbé dans des conditions identiques d'acidité de leurs solutions. Tandis que l'entraînement du polonium semble être atteint presque instantanément, l'enlèvement du polonium adsorbé a besoin d'un plus long temps d'agitation continue, car le polonium est attiré fortement à la surface d'un adsorbant par la force de tension superficielle de sorte que l'entraînement est très rapide tandis que, au contraire, quand on veut enlever le polonium adsorbé il est nécessaire de dépenser une certaine quantité de travail qui est accompli par les forces chimiques avec l'aide d'une agitation continue qui doit durer pendant des jours et dans certains cas pendant des semaines pour surmonter la tension superficielle.

De toute manière, on peut admettre que la précipitation

du polonium et probablement aussi celle des autres radio-éléments doit être considérée comme conduisant à un état d'équilibre pour la répartition de la substance radioactive entre la phase liquide et la phase solide, bien que cette substance ne soit contenue dans chacune des phases qu'en proportion tout à fait minime.

4) La comparaison de l'acide acétique pur cristallisable et normal avec l'HCl normal pour l'adsorption et la réversibilité de l'adsorption du polonium avec une substance choisie a montré l'influence de la concentration des ions H^+ . Plus l'acide est faible, plus forte est l'adsorption du polonium.

5) La loi d'adsorption de Freundlich a été trouvée applicable pour l'adsorption du polonium des activités de 2.24 et 27 unités électro-statiques, en ce qui concerne la relation de l'adsorption et de la concentration du corps adsorbé à masse d'adsorbant égale.

Pour terminer, je désire faire part de ma profonde reconnaissance à Mme Curie qui m'a donné toute facilité pour travailler dans son laboratoire à l'Institut du Radium et fut toujours prête à m'aider de ses excellents conseils et ses directives.

Je remercie aussi Mlle L. Curie pour tout l'intérêt sincère qu'elle a pris à mon travail.

TABLE DE MATIÈRE

	Pages
Introduction	1
Mesures d'activité et mode opératoire.	5
Entraînement du polonium par des colloïdes.	9
La réversibilité de l'adsorption du polonium par les sels inorganiques, et des matières diverses, insolubles dans l'eau	14
La vérification de la loi de Freundlich	29
Conclusions.	31

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Volumétrie physico-chimique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Mars 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

